

CARBON-CONTAINING REFRACTORY COMPOSITION COMPOUNDED WITH XYLENE-MODIFIED PHENOLIC RESIN BINDER

5. 1/40

Publication number: JP6100356

Publication date: 1994-04-12

Inventor: IDE ISAMU; HIGUCHI NAOTO; NISHIKAWA MASANOBU; KAWASAKI KAZUHIKO;
SURUGA TOSHIHIRO

Applicant: LIGNYTE CO LTD; KUROSAKI REFRACTORIES CO

Classification:

- international: *B22D11/10; B22D41/02; B22D41/54; C04B35/00; C04B35/632; F27D1/00; B22D11/10;
B22D41/02; B22D41/52; C04B35/00; C04B35/63; F27D1/00; (IPC1-7): C04B35/00;
B22D11/10; B22D41/02; B22D41/54; C04B35/00; F27D1/00*

- European:

Application number: JP19920250112 19920918

Priority number(s): JP19920250112 19920918

[View INPADOC patent family](#)

[View list of citing documents](#)

Abstract of JP6100356

PURPOSE: To provide carbon-containing refractory composition excellent in strength and spalling resistance.

CONSTITUTION: The carbon-containing refractory composition comprising carbon powder, one or more kinds of metals selected from Al, Mg, Ca, and Si or their alloy, and a refractory aggregate. The composition is compounded with a xylene-modified phenolic resin as a binder. The polycondensation reactions of hydroxyl groups and methylol groups existing in the phenolic resin enhance the three-dimensional crosslinking density of the refractory composition, and the formation of the carbon-bonded product having the high three-dimensional density in the structure of the carbon-containing refractory provides a high strength for the refractory. Since the methyl groups contained in the xylene hardly contribute to the polycondensation reaction caused by the receiving of heat, the irregular crosslinking densities are generated in the three-dimensional carbon-bonded product, thereby permitting to soften the structure of the refractory.

28/40

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-100356

(43) 公開日 平成6年(1994)4月12日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/00	1 0 8	8924-4G		
		W 8924-4G		
B 2 2 D 11/10	3 3 0 T	7362-4E		
41/02	A	7511-4E		
41/64		7511-4E		

審査請求 未請求 請求項の数1(全13頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平4-250112	(71) 出願人	000115658 リグナイト株式会社 大阪府大阪市西淀川区千舟1丁目4番62号
(22) 出願日	平成4年(1992)9月18日	(71) 出願人	000170716 黒崎窯業株式会社 福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号
		(72) 発明者	井出 勇 大阪府堺市金岡町1648-15
		(72) 発明者	樋口 尚登 大阪府泉大津市東雲町5-43-211
		(72) 発明者	西川 昌信 大阪市中央区谷町6丁目11-31
		(74) 代理人	弁理士 石田 長七 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 キシレン変性フェノール樹脂バインダー配合カーボン含有耐火物組成物

(57) 【要約】

【目的】 強度及び耐スパーリング性に優れたカーボン含有耐火物組成物を提供する。

【構成】 カーボン粉末と、Al, Mg, Ca, Siから選ばれる一種以上の金属あるいはこれらの合金と、耐火性骨材とを含有する。このようなカーボン含有耐火物組成物においてバインダーとしてキシレンで変性したフェノール樹脂を配合する。フェノール樹脂中に存在する水酸基やメチロール基の重縮合反応によって三次元架橋密度が高くなり、カーボン含有耐火物の組織内にこの三次元架橋密度の大きい炭化結合体が形成されて高強度を具備する。またキシレンに含まれるメチル基は受熱により生じる重縮合反応に殆ど参与しないために、三次元炭化結合体の中に架橋密度の粗密が生じ、耐火物の組織を柔らかくすることができる。

(2)

特開平6-100356

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カーボン粉末と、Al, Mg, Ca, Si から選ばれる一種以上の金属あるいはこれらの合金と、耐火性骨材とを含有し、バインダーとしてキシレンで変性したフェノール樹脂を配合して成ることを特徴とするカーボン含有耐火物組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、二次燃焼比率の高い転炉や混鉄車、溶融還元炉等の溶融金属容器の内張りや、連続鋳造設備（ノズル、浸漬ノズル、ロングノズル、スライディングノズル、ストッパー等）、その他非鉄金属用溶解炉などに好適に使用されるカーボン含有耐火物組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 溶融金属精錬設備等に付属して使用される耐火物の一般的な具備条件は、耐スポーリング性、耐スラグ侵食性、耐摩耗性が優れることである。この条件を満たすために最近ではカーボンを含有する耐火性骨材を主成分とし、各種の金属やその合金を配合する耐火物が主流になっている。例えば溶融金属容器の内張り材として、転炉ではマグネシア・カーボン質耐火物が、混鉄車や溶融還元炉などではアルミナ・SiC・カーボン質耐火物やアルミナ・カーボン質耐火物が、連続鋳造設備ではアルミナ・カーボン質耐火物が広く使用されている。

【0003】 しかし、最近の鋼の高級化に伴い、転炉や混鉄車などにおいて精錬温度の上昇、二次燃焼比率の上昇、また溶融還元やスクラップ溶解、取鍋・タンディッシュでの精錬などによって、カーボン含有耐火物の使用条件は著しく苛酷なものとなっている。このような条件下では、カーボン含有耐火物にはスラグなどに対する高い耐食性を有することも要求されるが、耐スポーリング性も不可欠の具備条件である。このために特開昭62-56354号公報や特開昭58-204866号公報、特公昭62-9553号公報等で耐スポーリング性を向上させる試みがなされている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記のような従来の耐スポーリング性の向上手段は耐火物の低嵩比重、低弾性率化による低強度化をもたらす可能性が高く、溶融流に対する耐摩耗性やスクラップ投入などによる物理的衝撃に対する抵抗力が低下するおそれがある。

【0005】 従って、溶融金属精錬設備等に付属して使用されるカーボン含有耐火物は強度と耐スポーリング性のバランスが重要であり、本発明はこのような強度及び耐スポーリング性に優れたカーボン含有耐火物組成物を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明に係るカーボン含

2

有耐火物組成物は、カーボン粉末と、Al, Mg, Ca, Si から選ばれる一種以上の金属あるいはこれらの合金と、耐火性骨材とを含有し、バインダーとしてキシレンで変性したフェノール樹脂を配合して成ることを特徴とするものである。

【0007】 以下本発明を詳細に説明する。カーボン粉末としては天然黒鉛、人造黒鉛、コークス、カーボンブラック、メソフィズカーボンなど任意のカーボン質のものをを用いることができるが、できるだけ高純度のものが好ましい。また耐火性骨材としては、電融アルミナ、電融マグネシア等の電融品、焼結マグネシア等の焼成品、その他SiCなど任意のものをを用いることができるが、できるだけ高純度・高嵩比重であることが好ましい。

【0008】 さらに本発明ではAl, Mg, Ca, Si の金属を一種あるいは二種以上を配合して用いるものであり、金属としてはこれらの合金を用いることもできる。そして本発明はバインダーとしてキシレンで変性したフェノール樹脂を用いるところに特徴を有するものである。このキシレン変性フェノール樹脂は、例えばフェノールとホルマリンとを反応させてフェノール樹脂を合成する際に、キシレン樹脂を添加させて反応させることによって得ることができるものであり、ヘキサメチレンテトラミンを添加することによって容易に三次元化反応させることができる。

【0009】 しかして、上記カーボン粉末、Al, Mg, Ca, Si から選ばれる一種以上の金属あるいはこれらの合金、耐火性骨材、キシレン変性フェノール樹脂をそれぞれ配合することによって、本発明に係るカーボン含有耐火物組成物を調製することができ、これを混練・成形・硬化処理することによって、カーボン含有耐火物を得ることができる。ここで、カーボン粉末、金属あるいはその合金、耐火性骨材の配合量は、これらの合計量に対する百分率で、カーボン粉末が3重量%～30重量%、金属あるいはその合金が0.5重量%～7重量%の範囲が好ましく、残部が耐火性骨材である。またキシレン変性フェノール樹脂の配合量は、これらカーボン粉末、金属あるいは合金、耐火性骨材の合計量100重量部に対して樹脂分として2重量部～5重量部の範囲が好ましく、さらにその樹脂のキシレン変性率は10%～70%の範囲が好ましい。

【0010】

【作用】 カーボン含有耐火物中でフェノール樹脂は、フェノール樹脂の分子構造中に存在する水酸基（-OH）やメチロール基（-CH₂OH）が受熱により生じる重縮合反応に寄与し、三次元架橋密度が高く、これが焼成されると密度が高く硬い炭化結合体になり、カーボン含有耐火物は組織内にこの三次元架橋密度の大きい炭化結合体が形成されることによって高強度を具備することになる。しかしフェノール樹脂は結合過多になって高弾性率になり、耐火物の耐スポーリング性が損なわれるおそ

(3)

特開平6-100356

3

れがあるが、キシレン変性フェノール樹脂の場合は、キシレンに含まれるメチル基(-CH₃)が受熱により生じる重合反応に殆ど寄与しないために、三次元炭化結合体の中に架橋密度の粗密が生じ、組織の低弾性率化に伴い耐火物の組織を柔らかくして耐スポーリング性を高めることができる。

【0011】

【実施例】以下本発明を実施例によって例証する。

一転炉用内張り材としてのマグネシア・カーボン質耐火物-

(実施例1) 反応容器にフェノール940重量部、37%ホルマリン438重量部及びシュウ酸0.6重量部を投入し、約60分を要して100℃まで昇温させて120分間反応させた。次にこれに含炭素量0.5重量%、平均分子量555のキシレン樹脂(リグナイト株式会社製「リグノール#100H」)850重量部を加えて100℃で120分間反応させた。この後、内温200℃まで減圧脱水をおこなって、軟化温度100℃、キシレン変性率46%の固形のキシレン変性フェノール樹脂(I)を得た。

【0012】そして耐火性骨材としてとして電融マグネシアと焼結マグネシアを併用し、また純度98%の天然黒鉛を用い、さらに金属としてAlを金属合金としてAl-Mg合金をそれぞれ用い、表1の配合でこれらをシンブソンミキサーに投入した。一方、上記キシレン変性フェノール樹脂(I)をジエチレングリコールに60:40の重量比で溶解して25℃における粘度を250ポアズに調整し、これをバインダーとして表1の配合(表1は樹脂分として配合量を表示)でシンブソンミキサーに投入すると共にさらに硬化剤としてヘキサメチレンテトラミンを樹脂に対する重量百分率で10%投入し、これらを60分間混練してカーボン含有耐火物組成物を調

製した。

【0013】この組成物を金型に充填した後、真空フリクションプレスで20回プレス成形し、成形体を予め90℃にセットした乾燥機中で24時間乾燥した後、別のシャトル釜に入れて250℃で10時間加熱硬化処理した。このようにして得られたカーボン含有耐火物から試験片を切り出し、各種物性の測定をおこなった。結果を表1に示す。尚、表1において耐スポーリング性を評価する「剥落に至る回数(*1)」の試験は、試験片を①1600℃の溶鉄に90秒間浸漬、②水中に15秒間浸漬、③室温中で放冷の、①~③の操作を剥落が生じるまで繰り返すことによっておこなった(最大20回まで)。また「亀裂の程度(*2)」は各試験片の相対比較に基づいて、亀裂の大きなものから小さなものへと「大」、「中」、「小」、「微」で表示した。

【0014】(比較例1) 反応容器にフェノール940重量部、37%ホルマリン689重量部及びシュウ酸9.4重量部を投入し、約60分を要して昇温させて還流下180分間反応させた。次に200℃まで加熱して脱水をおこなうことによって、軟化点97℃の固形のフェノール樹脂を得た。このフェノール樹脂をジエチレングリコールに60:40の重量比で溶解して25℃における粘度を150ポアズに調整し、これを実施例1と同様に配合すると共にさらにヘキサメチレンテトラミンを樹脂に対する重量百分率で10%配合することによって表2の配合のカーボン含有耐火物組成物を調製した。そしてこのカーボン含有耐火物組成物を実施例1と同様にして成形・乾燥・硬化させてカーボン含有耐火物を作成し、さらに実施例1と同様にして各種の物性を測定した。結果を表2に示す。

【0015】

【表1】

(4)

特開平6-100356

5

6

(配合量は重量部)

	実 施 例 1			
	1-1	1-2	1-3	1-4
電融マグネシア	50	50	50	50
焼結マグネシア	27	32	29	27
天然黒鉛	20	15	20	20
Al	3	3	1	—
Al-Mg合金	—	—	—	3
キシレン変性フェノール樹脂 (I)	3	2.8	3	3
フェノール樹脂	—	—	—	—
かさ比重	2.86	2.92	2.87	2.87
見掛け気孔率 (%)	2.9	3.1	3.1	2.8
曲げ強さ (at1400°C) (kgf/cm ²)	123	146	107	138
耐スポーリング性				
剥落に至る回数 *1	>20	20	>20	16
亀裂の程度 *2	微	小	微	中

[0016]

【表2】

(配合量は重量部)

	比較例 1			
	1-1	1-2	1-3	1-4
電融マグネシア	50	50	50	50
焼結マグネシア	27	32	29	27
天然黒鉛	20	15	20	20
Al	3	3	1	-
Al-Mg合金	-	-	-	3
キシレン変性フェノール樹脂 (I)	-	-	-	-
フェノール樹脂	3	2.8	3	3
かさ比重	2.85	2.90	2.86	2.86
見掛け気孔率 (%)	3.3	3.5	3.3	3.3
曲げ強さ (at1400°C) (kgf/cm ²)	120	145	104	136
耐スポーリング性				
剥落に至る回数 *1	18	14	20	10
亀裂の程度 *2	小	中	小	大

【0017】 (実施例2) キシレン樹脂 (リグナイト株式会社製「リグノール#100H」) の添加量を300重量部に変えた他は実施例1と同様にして、軟化点が105℃、キシレン変性率が20重量%のキシレン変性フェノール樹脂 (II) を調製した。後はこのキシレン変性フェノール樹脂 (II) をバインダーとして用いて実施例1と同様にして表3の配合のカーボン含有耐火物組成物 40

を調製した。そしてこのカーボン含有耐火物組成物を実施例1と同様にして成形・乾燥・硬化させてカーボン含有耐火物を作成し、さらに実施例1と同様にして各種の物性を測定した。結果を表3に示す。

【0018】

【表3】

(6)

特開平6-100356

9

10

(配合量は重量部)

	実 施 例 2			
	2-1	2-2	2-3	2-4
電融マグネシア	50	50	50	50
焼結マグネシア	27	32	29	27
天然黒鉛	20	15	20	20
Al	3	3	1	—
Al-Mg合金	—	—	—	3
キシレン変性フェノール樹脂 (II)	3	2.8	3	3
フェノール樹脂	—	—	—	—
かさ比重	2.85	2.93	2.87	2.88
見掛け気孔率 (%)	2.8	3.1	3.1	2.9
曲げ強さ (at1400°C) (kgf/cm ²)	125	144	106	138
耐スポーリング性 剝落に至る回数 *1	>20	20	>20	16
亀裂の程度 *2	微	小	微	中

【0019】—湿熱率用内張り材としてのアルミナ・S
1・カーボン質耐火物—

(実施例3) 耐火性骨材として電融アルミナやSiCを用い、金属としてAl金属とSi金属を用いるようにし、他は実施例1と同様にしてキシレン変性フェノール樹脂 (I) をバインダーとして添加して表4の配合のカーボン含有耐火物組成物を調製した。そしてこのカーボン含有耐火物組成物を実施例1と同様にして成形・乾燥・硬化させてカーボン含有耐火物を作成し、さらに実施例1と同様にして各種の物性を測定した。結果を表4に

示す。

【0020】(比較例2) 比較例1で調製したフェノール樹脂をバインダーとして用いる他は、実施例3と同様にして表5の配合のカーボン含有耐火物組成物を調製した。そしてこのカーボン含有耐火物組成物を実施例1と同様にして成形・乾燥・硬化させてカーボン含有耐火物を作成し、さらに実施例1と同様にして各種の物性を測定した。結果を表5に示す。

【0021】

【表4】

(7)

特開平6-100356

11

12

(配合量は重量部)

	実施例 3				
	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5
電融アルミナ	71	76	66	73	68
SiC	10	10	10	10	10
天然黒鉛	15	10	20	15	15
Al	3	3	3	1	5
Si	1	1	1	1	2
キシレン変性フェノール樹脂 (I)	3	2.8	3.2	3	3
フェノール樹脂	-	-	-	-	-
かさ比重	3.08	3.12	3.03	3.08	3.09
見掛け気孔率 (%)	3.9	4.1	3.9	4.0	3.6
曲げ強さ (at1400°C) (kgf/cm ²)	137	152	128	122	158
耐スポーリング性 剝落に至る回数 *1	>20	18	>20	>20	15
亀裂の程度 *2	微	小	微	微	小

【0022】

【表5】

(8)

特開平6-100356

13

14

(配合量は重量部)

	比較例 2				
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5
電融アルミナ	71	76	66	73	68
SiC	10	10	10	10	10
天然黒鉛	15	10	20	15	15
Al	3	3	3	1	5
Si	1	1	1	1	2
キシレン変性フェノール樹脂 (I)	-	-	-	-	-
フェノール樹脂	3	2.8	3.2	3	3
かさ比重	3.06	3.10	3.02	3.06	3.07
見掛け気孔率 (%)	4.8	4.5	4.2	4.5	4.8
曲げ強さ (at1400°C) (kgf/cm ²)	134	149	125	120	155
耐スポーリング性					
剥落に至る回数 *1	19	15	20	20	12
亀裂の程度 *2	小	中	小	小	大

【0023】(実施例4) 実施例2で調製したキシレン変性フェノール樹脂 (II) をバインダーとして用いる他は、実施例3と同様にして表6の配合のカーボン含有耐火物組成物を調製した。そしてこのカーボン含有耐火物組成物を実施例1と同様にして成形・乾燥・硬化させて

カーボン含有耐火物を作成し、さらに実施例1と同様にして各種の物性を測定した。結果を表6に示す。

【0024】

【表6】

(9)

特開平6-100356

15

16

(配合量は重量部)

	実施例 4				
	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5
電融アルミナ	71	76	66	78	68
SiC	10	10	10	10	10
天然黒鉛	15	10	20	15	15
Al	3	3	3	1	5
Si	1	1	1	1	2
キシレン変性フェノール樹脂 (II)	3	2.8	3.2	3	3
フェノール樹脂	-	-	-	-	-
かさ比重	3.08	3.11	3.03	3.08	3.08
見掛け気孔率 (%)	4.1	4.2	3.9	4.1	3.9
曲げ強さ (at1400°C) (kgf/cm ²)	139	150	128	120	157
耐スポーリング性 剥落に至る回数 *1	>20	18	>20	>20	15
亀裂の程度 *2	小	小	微	微	小

【0025】 (実施例5) 耐火性骨材として電融アルミナや焼結アルミナ、溶融シリカを用い、金属としてSiを用いるようにし、他は実施例1と同様にしてキシレン変性フェノール樹脂 (I) をバインダーとして添加して表7の配合でカーボン含有耐火物組成物を調製した。そしてこのカーボン含有耐火物組成物を実施例1と同様にして成形・乾燥・硬化させてカーボン含有耐火物を作成し、さらに実施例1と同様にして各種の物性を測定した。結果を表7に示す。

40

【0026】 (比較例2) 比較例1で調製したフェノール樹脂をバインダーとして用いる他は、実施例5と同様にして表8の配合のカーボン含有耐火物組成物を調製した。そしてこのカーボン含有耐火物組成物を実施例1と同様にして成形・乾燥・硬化させてカーボン含有耐火物を作成し、さらに実施例1と同様にして各種の物性を測定した。結果を表8に示す。

【0027】

【表7】

(10)

特開平6-100356

17

18

(配合量は重量部)

	実施例 5			
	5-1	5-2	5-3	5-4
電融アルミナ	30	30	30	30
焼結アルミナ	28	38	23	25
天然黒鉛	25	15	30	25
溶融シリカ	15	15	15	15
Si	2	2	2	5
キシレン変性フェノール樹脂 (I)	10	8	13	10
フェノール樹脂	—	—	—	—
かさ比重	2.37	2.45	2.33	2.35
見掛け気孔率 (%)	15.4	14.8	15.7	15.5
曲げ強さ (at1400℃) (kgf/cm ²)	85	102	75	110
耐スポーリング性				
剥落に至る回数 *1	> 20	19	> 20	17
亀裂の程度 *2	微	微	微	小

【0028】

【表8】

(11)

特開平6-100356

19

20

(配合量は重量部)

	比較例 3			
	3-1	3-2	3-3	3-4
電融アルミナ	30	30	30	30
焼結アルミナ	28	38	23	25
天然黒鉛	25	15	30	25
溶融シリカ	15	15	15	15
Si	2	2	2	5
キシレン変性フェノール樹脂 (I)	-	-	-	-
フェノール樹脂	10	8	13	10
かさ比重	2.35	2.43	2.32	2.34
見掛け気孔率 (%)	16.0	15.3	16.4	16.2
曲げ強さ (at1400°C) (kgf/cm ²)	80	98	75	108
耐スポーリング性				
剥落に至る回数 *1	20	19	20	15
亀裂の程度 *2	小	中	小	中

【0029】 (実施例6) 実施例2で調整したキシレン変性フェノール樹脂 (II) をバインダーとして用いる他は、実施例5と同様にして表9の配合のカーボン含有耐火物組成物を調整した。そしてこのカーボン含有耐火物組成物を実施例1と同様にして成形・乾燥・硬化させて

カーボン含有耐火物を作成し、さらに実施例1と同様にして各種の物性を測定した。結果を表9に示す。

【0030】

【表9】

(配合量は重量部)

	実施例 6			
	6-1	6-2	6-3	6-4
電融アルミナ	30	30	30	30
焼結アルミナ	28	38	23	25
天然黒鉛	25	15	30	25
溶融シリカ	15	15	15	15
Si	2	2	2	5
キシレン変性フェノール樹脂 (II)	10	8	13	10
フェノール樹脂	—	—	—	—
かさ比重	2.37	2.45	2.33	2.35
見掛け気孔率 (%)	15.2	15.0	15.9	16.0
曲げ強さ (at1400℃) (kgf/cm ²)	86	102	77	110
耐スポーリング性				
剥落に至る回数 *1	>20	19	>20	17
亀裂の程度 *2	微	微	微	小

【0031】上記の各表に見られるように、バインダー以外が同じ配合において、バインダーとしてキシレン変性フェノール樹脂を用いるようにした各実施例のものは、バインダーとしてフェノール樹脂を用いるようにした各比較例のものよりも、曲げ強さ及び耐スポーリング性が高まっていることが確認される。

【0032】

【発明の効果】上記のように本発明は、バインダーとしてキシレンで変性したフェノール樹脂を含有するので、

フェノール樹脂の分子構造中に存在する水酸基やメチロール基の重縮合反応によって三次元架橋密度が高くなり、カーボン含有耐火物の組織内にこの三次元架橋密度の大きい炭化結合体が形成されることによって高強度を具備するものであり、しかもキシレンに含まれるメチル基は受熱により生じる重縮合反応に殆ど寄与しないために、三次元炭化結合体の中に架橋密度の粗密が生じ、耐火物の組織を柔らかくすることができ、耐スポーリング性を高めることができるものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

F27D 1/00

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

N 8939-4K

40
/40

(13)

特開平6-100356

(72)発明者 川崎 和彦

福岡県北九州市八幡西区熊西2丁目5-47

(72)発明者 駿河 俊博

福岡県北九州市八幡西区舟町2-2